

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-279322

(43)Date of publication of application : 12.10.1999

(51)Int.Cl.

C08J 9/224
C08J 9/224
C08J 9/228
C08J 9/228
C08K 5/00
C08K 5/01
C08K 5/10
C08K 9/06
C08L101/00
// C08L 23:00
C08L 25:04

(21)Application number : 10-098151

(71)Applicant : ACHILLES CORP

(22)Date of filing : 27.03.1998

(72)Inventor : NAKAYAMA NAOKI

(54) ANTIBACTERIAL, EXPANDABLE RESIN PARTICLE AND MOLDING THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an expandable resin particle exerting an antibacterial effect by a photocatalytic activity of titanium oxide, a preparation process thereof and an antibacterial synthetic resin molding obtained from the resin particle.

SOLUTION: The antibacterial, expandable resin particle is prepared by coating the surface of an expandable resin particle comprising from 3 to 15 wt.% volatile foaming agent with titanium oxide, at least one hardened oil and at least one chosen from the group consisting of a fatty acid ester, a phthalic acid ester and liquid paraffin. The antibacterial synthetic resin molding is a synthetic resin formed body prepared by pre-expanding an antibacterial, expandable resin particle and then expansion molding it.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-279322

(43) 公開日 平成11年(1999)10月12日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 J 9/224
9/228
C 0 8 K 5/00

識別記号
C E T
C E S
C E S
C E T

F I
C 0 8 J 9/224
9/228
C 0 8 K 5/00

C E T
C E S
C E S
C E T

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-98151

(22) 出願日 平成10年(1998) 3 月27日

(71) 出願人 000000077

アキレス株式会社

東京都新宿区大京町22番地の 5

(72) 発明者 中山 直樹

栃木県足利市五十部町878- 8

(74) 代理人 弁理士 草間 攻

(54) 【発明の名称】 抗菌性発泡性樹脂粒子及びその成形体

(57) 【要約】

【課題】 酸化チタニウムの光触媒作用による抗菌効果を発揮する発泡性樹脂粒子、その製造方法ならびに当該樹脂粒子により得られる抗菌性合成樹脂成形体の提供。

【解決手段】 揮発性発泡剤を3～15重量%含有してなる発泡性樹脂粒子の表面が、酸化チタニウム、少なくとも1種類の硬化油、及び脂肪酸エステル、フタル酸エステルまたは流動パラフィンからなる群から選択される1種類以上によって被覆されている抗菌性発泡性樹脂粒子ならびにその粒子より得られた抗菌性合成樹脂成形体である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 揮発性発泡剤を 3～15 重量%含有してなる発泡性樹脂粒子の表面が、酸化チタニウム、少なくとも 1 種類の硬化油、及び脂肪酸エステル、フタル酸エステルまたは流動パラフィンからなる群から選択される 1 種類以上によって被覆されていることを特徴とする抗菌性発泡性樹脂粒子。

【請求項 2】 被覆している酸化チタニウムの量が、0.1～5.0 重量部である請求項 1 に記載の抗菌性発泡性樹脂粒子。

【請求項 3】 被覆している硬化油の量が、0.01 から 2.0 重量部であること請求項 1 または 2 に記載の抗菌性発泡性樹脂粒子。

【請求項 4】 被覆している脂肪酸エステル、フタル酸エステル、流動パラフィンからなる群から選択される 1 種類以上の量が 0.01～1.0 重量部である請求項 1、2 または 3 に記載の抗菌性発泡性樹脂粒子。

【請求項 5】 被覆している酸化チタニウムの表面がシラン系カップリング剤で表面処理されている請求項 1、2、3 または 4 に記載の抗菌性発泡性樹脂粒子。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれかに記載の抗菌性発泡性樹脂粒子を予備発泡し、その後発泡成型した合成樹脂発泡体であることを特徴とする抗菌性合成樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、抗菌性発泡性樹脂粒子に係り、またこの粒子を予備発泡したのちに発泡成型した抗菌性合成樹脂成形体に関する。より詳細には、本発明は、例えば食品用の梱包材、容器等において抗菌性をもち、しかも食品安全性に問題がない抗菌性合成樹脂成形体を得るための抗菌性発泡性樹脂粒子、ならびに該粒子を用いて発泡成型した抗菌性合成樹脂成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、発泡性樹脂粒子は、粒状の合成樹脂重合体に発泡剤（ブタン、ペンタン等）を含浸させた樹脂粒子であるが、その後、予備発泡を含む発泡化処理を経て種々の発泡成形品に加工されている。この最終的に生産された発泡成形品は、家電製品用等の各種梱包材、建築用ボードおよび断熱ブロック、魚箱等の断熱容器、ならびに食品用トレイ、即席食品カップ等の広範な用途に利用されているものであり、発泡成形品の用途は多岐にわたるが、使用環境によっては成形品の表面に苔やカビが発生したり、大腸菌等が繁殖したりして、外観上および衛生的にも好ましいものではないという問題が発生する場合があった。

【0003】 かかる問題を解決するために、合成樹脂重合体に抗菌剤を添加したり、成形品の表面に抗菌剤を塗布したりして成形品自体に抗菌性をもたせるなどの提案

がなされてきている。

【0004】 このような抗菌剤としては、大別して無機系抗菌剤と有機系抗菌剤とがあり、無機系抗菌剤としては、銀系、ゼオライト+銀系、ハイドロキシアパタイト+銀系金属等があげられる。また有機系抗菌剤としては、有機ハロゲン系化合物、カチオン界面活性剤系、ワサビ、カラシ等の天然成分系のもなど多種多様なものがあり、これらのものが用途により適宜選択され使用されている。

10 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記の抗菌剤は、抗菌作用を有し、成形品自体におけるカビ等の雑菌の繁殖を防止する。しかしながら、成形品の表面に抗菌剤を塗布する方法は、耐久性に乏しく、成形品表面から抗菌剤が欠落してしまうため、一時的な効果しか期待できないものであった。

【0006】 また、合成樹脂重合体に抗菌剤を添加して発泡性樹脂粒子を製造する方法は、抗菌剤の添加により合成樹脂の重合に支障をきたしたり、成形時に発泡性樹脂粒子の融着を阻害させたりして、成形体の物性低下をきたす恐れがあり、さらに、これらの抗菌剤は、成形体の表面に露出状態で存在する場合に効果を発揮するため、抗菌剤の添加量を多くしなければならず、成形品の生産コストの上昇、またさらなる物性低下をもたらす恐れもあった。

【0007】 また、抗菌剤によっては、ポリオレフィン等衛生協議会（ポリ衛協）におけるポジティブリストへの登録が認可されていないものもあり、そのような抗菌剤を使用した抗菌性合成樹脂成形体を食品梱包等の用途に使用する場合には、好ましくないもののである。

【0008】 ところで最近、ポリオレフィン等衛生協議会（ポリ衛協）におけるポジティブリストへの登録が認可されており、光触媒作用により抗菌効果が発揮される酸化チタニウムが注目され、酸化チタニウムを抗菌剤としてガラス、コンクリート等の無機系物質へ利用する技術が種々提案されてきており、さらに、合成樹脂成形品への展開も考えられている。

【0009】 すなわち、酸化チタニウムには、光が照射されることで発生する活性酸素により、抗菌作用のみならず、処理された基体表面に付着したあらゆる有機物を分解する作用がある。したがって、カビや藻類の発生を防ぐ効果があり、水耕栽培用の定植パネルなどの使用に最適であるほか、付着した汚れ等をも分解するセルフクリーニングの作用を有することから、環境衛生が重視される分野において酸化チタニウムが使用されつつある。

【0010】 たとえば、発泡性樹脂粒子に酸化チタニウムを被覆する提案が、特公昭 59-7731 号公報に記載されている。この公報には、酸化アルミニウムや酸化チタニウムの超微粉末（2 μm～10 μm）を、発泡性

樹脂粒子表面に被覆させることで、予備発泡の段階において、ブロッキング（予備発泡粒子同志が互いに融着して塊となってしまう）が防止できる一方、この予備発泡粒子を用いた成形においては、融着が良好になると記載されている。この一見矛盾する事象は、前記の超微粉末が粒子表面に被覆されると、予備発泡段階では、該粉体が粒子同志の融着を阻害する物質となるが、その後は、該粉体は発泡性樹脂粒子表面から脱落してしまい、成形時には融着阻害を起こさずに良好に融着性を示すものと推察される。

【0011】したがって、この特公昭59-7731号公報に記載されている実施例に準じて得られた発泡成形品についてその抗菌性を評価したところ、抗菌作用はほとんど認められないものであり、また、発泡成形品の表面を電子顕微鏡にて観察した結果では、被覆した酸化アルミニウムや酸化チタニウムは殆ど粒子表面に観察されないものであった。

【0012】発泡性樹脂粒子の表面に酸化チタニウムを被覆することは比較的容易な技術である。しかしながら、この発泡性樹脂粒子を予備発泡し、通常の発泡工程により成形品を製造する場合には、発泡成形時の粒子間の融着が阻害されることなく、かつ、発泡性樹脂粒子表面に強固に酸化チタニウムを付着させておかねば、得られた成形品に抗菌性等の作用を付与することができない。

【0013】すなわち、ブレンド等により酸化チタニウムを発泡性樹脂粒子へ付着させる方法において重要なことは、

- 1) ブレンドして得たビーズから酸化チタニウムが離脱しないこと、
 - 2) ブレンドして得たビーズを予備発泡して発泡粒子とした場合にあっては、酸化チタニウムが離脱しないこと、
 - 3) 発泡粒子を発泡成形して成形品とした場合にあっては、成形品の表面から酸化チタニウムが離脱しないこと、
- 等の条件を満たさなくてはならない。その一方、発泡粒子の表面に付着した酸化チタニウムは無機物であるため、発泡成形時に粒子間の熱融着を著しく阻害させる作用があり、これを防止しなければ満足な成形品とはならないものである。

【0014】かかる観点より、本発明者は先に、発泡性樹脂粒子の表面に酸化チタニウムをブレンドにより付着させる方法として、酸化チタニウム及び少なくとも1種類の硬化油を用いて被覆する方法を提供している（特願平9-349970）。当該方法により、酸化チタニウムは発泡性樹脂粒子表面にある程度強固に付着されるものであるが、使用する酸化チタニウム及び硬化油は、いずれも微粉末であるため、粒子表面からこれらの微粉末が離脱する場合もあり、その結果、1) 実際に添加した

量より粒子に付着する量が少ないこと、2) ブレンド機の中にこれら離脱した微粉末が残り、掃除等のメンテナンスが必要となること、3) 予備発泡機の内部にもこれら微粉末が離脱するために掃除等のメンテナンスが必要となる、等の問題があることが判明した。

【0015】本発明者は、これらの問題点を解決するとともに、さらに得られた発泡性樹脂粒子により成形品とする場合に、優れた内部融着を得るべく検討を行ったところ、発泡性樹脂粒子に酸化チタニウム及び少なくとも1種類の硬化油に加え、さらに脂肪酸エステル、フタル酸エステルまたは流動パラフィンからなる群から選択される1種類以上を用いて、ブレンドすることにより、良好な結果が得られることを見出した。

【0016】本発明は、かかる背景に基づいてなされたものであって、抗菌性発泡性樹脂粒子を得るために、ポリオレフィン等衛生協議会（ポリ衛協）におけるポジティブリストへの登録が認可されている酸化チタニウムを使用して、成形後にも酸化チタニウムの欠落がなく、成形品における粒子間の融着不良が発生せずに、しかも優れた抗菌性等の光触媒固有の作用が付加された抗菌性発泡性樹脂粒子を提供することを課題とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】かかる課題を解決するために、本発明は、その一つの態様として、揮発性発泡剤を3～15重量%含有してなる発泡性樹脂粒子の表面が、酸化チタニウム、少なくとも1種類の硬化油、及び脂肪酸エステル、フタル酸エステルまたは流動パラフィンからなる群から選択される1種類以上によって被覆されている抗菌性発泡性樹脂粒子を提供する。

【0018】なかでも本発明は、その具体的態様において、被覆している酸化チタニウムの量が、0.1～5.0重量部である抗菌性発泡性樹脂粒子を提供する。

【0019】また本発明は、被覆している硬化油の量が、0.01から2.0重量部である抗菌性発泡性樹脂粒子を提供する。

【0020】本発明はまた、被覆している脂肪酸エステル、フタル酸エステル、流動パラフィンからなる群から選択される1種類以上の量が0.01～1.0重量部である抗菌性発泡性樹脂粒子を提供する。

【0021】さらに本発明は、被覆している酸化チタニウムの表面がシラン系カップリング剤で表面処理されている抗菌性発泡性樹脂粒子を提供する。

【0022】また、本発明はその別の態様として、上記の抗菌性発泡性樹脂粒子を予備発泡し、その後発泡成型した合成樹脂発泡体である抗菌性合成樹脂成形体を提供する。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明が提供する抗菌性発泡性樹脂粒子は、揮発性発泡剤を含有する発泡性樹脂粒子であって、その主要な特徴は、樹脂粒子表面に酸化チタニウ

ムが付着していることにある。

【0024】本発明という発泡性樹脂粒子とは、スチレン系樹脂、ポリプロピレンやポリエチレン等のオレフィン系樹脂よりなる基材樹脂が懸濁重合等により粒子化された重合体粒子に、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等の揮発性発泡剤が、重合体粒子100重量部に対して、3～15重量部含浸されたものである。3重量部未満では所望の発泡倍率を得ることができず、また、15重量部を越えても高発泡倍率のものを得ることができない。

【0025】本発明でいうスチレン系樹脂、オレフィン系樹脂には、それぞれの樹脂の単量体の単独重合体に限らず、他の単量体との共重合体が含まれる。例えば、スチレン系単量体としては、単独のスチレンのほかに、 α -メチルスチレン、エチルスチレン、p-クロロスチレン等の置換スチレンが含まれる。また、共重合体の相手方の単量体には、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ブチルアクリレート等の(メタ)アクリレート、さらに、アクリロニトリル、ビニルトルエン、ビニルカルバゾール等のビニル系単量体等が挙げられる。

【0026】これらは単独で用いてもよく、2種以上のものを併用してもよい。またさらに、スチレン系樹脂としては、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体及びその水素添加物及びそれらの樹脂、ポリフェニレンエーテル等と上記のスチレン単量体との重合体、ブレンド樹脂が含まれる。オレフィン系樹脂であるポリプロピレンやポリエチレン等の場合も同様に、他の樹脂との共重合体やブレンド樹脂も含まれる。

【0027】また、これらのポリスチレン系樹脂やポリオレフィン系樹脂を他の樹脂等と共に押出機等に投入して、発泡剤を押出機の中で混合含浸した後ペレット状にしたり、ペレット状にした後に発泡剤を含浸させたペレット状発泡性樹脂粒子も本発明の発泡性樹脂粒子に含まれる。

【0028】また、本発明で使用する酸化チタニウムは、通常顔料等に使用されるルチル型酸化チタニウムよりも、アナターゼ型酸化チタニウムが好ましい。ルチル型は光触媒作用に乏しく、添加量を多くしても所望の抗菌作用を得ることが難しいためである。

【0029】また、酸化チタニウムの粒径としては、平均5～30nm程度が好ましい。粒径が5nm未満のものであると、特殊な用途であり、取扱いが難しく、単価も高くなるので経済的でない。また、30nmを越えると、添加量に対する酸化チタニウムの粒子の表面積が減少してしまい、添加量に対する抗菌効果の減少になってしまい好ましくない。

【0030】さらに、酸化チタニウムの添加量としては、発泡性樹脂粒子100重量部に対して、0.1～5.0重量部である。0.1重量部未満であると、所望

の抗菌効果があり得られず、5.0重量部を越えると抗菌効果の増加はそれ以上向上せず、コストの上昇のみになってしまうばかりか、成形品の融着不良を起こす恐れがある。

【0031】本発明において使用される硬化油とは、不飽和結合を有する天然油に水素添加したもので、硬化した椰子油、パーム核油、ニンジン油、タラ肝油、鯨油、パーム油、綿実油、オリーブ油、落花生油、大豆油、アマニ油等の硬化植物油、硬化動物油等である。特に融点が60℃～90℃の範囲にあるものが好ましく、粉体状にしたときに粒度が細かく、酸化チタニウムとブレンドしたときに混ざりやすくなるものがよく、例えば100メッシュ以下の微細粒径のものが好ましい。

【0032】硬化油の添加量としては、発泡樹脂粒子100重量部に対して、0.01～2.0重量部が好ましく、特に好ましくは0.1～1.0重量部である。0.01重量部未満であると、発泡性樹脂粒子表面に酸化チタニウムを保持させるためのバインダー剤としての効果が不十分であり、2.0重量部を越えても、効果の向上は図れず、コストの上昇につながるだけである。硬化油は単独で使用してもよいが、複数の硬化油を混合して使用しても差し支えない。

【0033】本発明で使用する脂肪酸エステルとしては、アジピン酸ジイソブチル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル等が挙げられる。またフタル酸エステルとしては、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-オクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ブチルベンジル等が挙げられる。さらに流動パラフィンとしては、食品添加物公定書に従うものが使用できる。これらのものはいずれも室温にて液体であるとともに、ポリ衛協におけるポジティブリストへの登録が認可されているものが用いられる。

【0034】これらの脂肪酸エステル、フタル酸エステル、流動パラフィン等の添加量は、発泡樹脂粒子100重量部に対して、0.01～1.0重量部が好ましく、特に好ましくは0.05～0.5重量部である。0.01重量部未満であると、酸化チタニウム等の微粉末を粒子表面につなぎ止めておく作用が弱く、離脱が生じ易いとともに成形品とした場合の融着性は向上しない。また、1.0重量部を越えると、樹脂粒子全体にべとつきが生じて粒子の流動性が著しく低下することより、粒子を予備発泡機に送粒することが困難となり、工程上問題となってくる。さらに、1.0重量部を越えて添加したとしても、融着の向上は変わらず、逆にコストの上昇につながるものである。

【0035】本発明による発泡性樹脂粒子への酸化チタニウムの被覆方法としては、発泡性樹脂粒子と、酸化チタニウム及び硬化油とともに、脂肪酸エステル、フタル酸エステルまたは流動パラフィンのいずれか1種以上を

ブレンドすることにより行うことができる。この場合、硬化油及び酸化チタニウムは、通常常温では粉体であるので、これらの粉体物のブレンドに先立ち、液状の脂肪酸エステル、フタル酸エステル、流動パラフィンのいずれか1種以上を発泡性樹脂粒子にブレンドしておき、その後、酸化チタニウム及び硬化油を添加するのが好ましい。なお、これらのブレンドに際しては、ヘンシェルミキサー等の混合機を用いて均一にブレンドすることができる。

【0036】また、易揮発性溶媒に硬化油及び酸化チタニウムを分散させ、さらにこれに脂肪酸エステル、フタル酸エステル等を溶解させたあと、発泡樹脂粒子を該溶媒中に投入して、被覆させ、その後乾燥させることにより製造することもできる。さらに、このような被覆に際しては、通常使用されている帯電防止剤、ブロッキング防止剤、酸化防止剤、紫外線防止剤等を同時にブレンドしておいてもよいし、被覆の前後にブレンドしてもよい。

【0037】このようにして得られた酸化チタニウム、硬化油、及び脂肪酸エステル、フタル酸エステルまたは流動パラフィンのいずれか1種以上により被覆された発泡性樹脂粒子は、100℃前後の水蒸気等により、所定の発泡倍率まで予備発泡されるが、硬化油の融点が通常50～90℃の範囲であるために、予備発泡時に硬化油は融解し、脂肪酸エステル等とともに、酸化チタニウムが発泡性樹脂粒子表面より離脱するのを防ぐ働きをする。さらに、予備発泡された発泡性樹脂粒子が冷却され、室温付近にまで達すると硬化油は、脂肪酸エステル等とともに発泡性樹脂粒子表面を覆う皮膜を形成し、酸*

*化チタニウムはこの皮膜中に包まれて、発泡性樹脂粒子表面に保持される。

【0038】また、酸化チタニウムも硬化油もブロッキング防止剤として使用されるものであり、ブロッキング防止効果はもちろん保持されており、成形時の粒子間の融着性も向上する。

【0039】なお、本発明で使用する酸化チタニウムは、予めアルコキシシランカップリング剤で被覆したものを使用してもよい。このようなアルコキシシランカップリング剤としては、モノアルコキシシラン、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン等のカップリング剤を使用することができる。かかる処理をされた酸化チタニウムを用いることによって、発泡性樹脂粒子への吸着力を増加させることができ、したがって、予備発泡及び成形工程での表面からの欠落を防止する効果を向上させることが可能となる。

【0040】

【実施例】以下に本発明を実施例ならびに比較例により詳細に説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

実施例

発泡性樹脂粒子として、粒径が1.0～1.2mmの発泡ポリスチレン粒子コープランKS（アキレス(株)製）を用い、表1に示されるような添加量の酸化チタニウム、約150メッシュの微粉状の硬化油をヘンシェルミキサーによってブレンドした。

【0041】

【表1】

ロット	酸化チタニウム		硬化油		脂肪酸エステル		フタル酸エステル		流動パラフィン
	P-25	T-805	硬化ヒマシ油	硬化ナタネ油	A	B	C	D	
No. 1	1.0								
No. 2		1.0							
No. 3	1.0		0.5						
No. 4		1.0	0.5						
No. 5		1.0		0.5					
No. 6		1.0	0.5		0.2				
No. 7		1.0	0.5			0.2			
No. 8		1.0	0.5				0.2		
No. 9		1.0	0.5					0.2	
No. 10		1.0	0.5						0.2
No. 11		0.1	0.1						0.05
No. 12		0.05	0.1						0.05
No. 13		1.0	0.005						0.005

A:アジピン酸ジイソブチル

B:セバシン酸ジオクチル

C:フタル酸ジ-2-オクチル

D:フタル酸ジイソデシル

【0042】注1) P-25:日本アエロジル(株)

製、平均粒径21nm

注2) T-805:日本アエロジル(株)製、P-25

をオクチルシランで化学的に処理した疎水性グレード。

【0043】それぞれにブレンド被覆された発泡ポリスチレン粒子(ビーズ)について、ビーズからの粉落ちの程度を観察するとともに、このビーズを用いて101℃の水蒸気により、嵩倍率60倍にまで予備発泡を行い、

このときのブロッッキング発生量を観察した。

【0044】また、得られた予備発泡粒子（発泡粒子）は、室温にて24時間熟成させた後発泡粒子からの粉落ちの程度を観察し、その後、自動成形機の成形型内に投入して、圧力（ゲージ圧） 0.7 kg/cm^2 にて10*

* 秒間加熱成形後、金型を水冷及び放冷して成形品を取り出し、破断面の融着性を測定した。これらの結果を合わせて表2に示した。

【0045】

【表2】

ロット	ブロッッキング発生率 (%)	融着率 (%)	ビーズからの粉落ち	発泡粒子からの粉落ち
No. 1	0.3	10	多い	多い
No. 2	0.2	0	多い	多い
No. 3	0.3	50	多い	あり
No. 4	0.3	60	多い	ややあり
No. 5	0.5	65	多い	ややあり
No. 6	0.1	100	なし	なし
No. 7	0.1	100	なし	なし
No. 8	0.1	100	なし	なし
No. 9	0.1	100	なし	なし
No. 10	0.1	100	なし	なし
No. 11	1.3	100	なし	なし
No. 12	2.1	100	なし	なし
No. 13	0.1	30	あり	あり

【0046】なお、各評価の基準は以下のとおりである。

1) ビーズからの粉落ち：一定量のビーズを目開き0.9mmの篩の上に乗せ、一定の時間振動させた後に、下に落ちた粉体の量を目視で評価した。

2) 発泡粒子からの粉落ち：一定量の発泡粒子を、内側を黒くしたダンボール箱に入れ、一定の時間手で攪拌した後に、箱の内側に付着した粉体の量を目視で評価した。

3) ブロッッキング発生量 (%)：予備発泡した粒子の総量に対して、粒子が3個以上のブロッッキングの発生した量の比率（径4.0mmの篩により分離した。）

4) 融着率 (%)：成形品を破断したとき、発泡粒子間の境界面で離れたものでなく、発泡粒子の内部で引き裂かれた粒子の全発泡粒子の数に対する割合で示した。

【0047】表中に示した結果からも判明するように、本発明の抗菌性発泡性粒子のうち、ロットNo. 6～10のものは、ビーズからの粉落ちは全く観察されず、発生するブロッッキングの量も少ないものであった。さらにこのものは、発泡粒子からの粉落ちも認められず、極めて良好な融着率を示した。なお、ロットNo. 11～13のものは、ブレンド時に配合する酸化チタニウム、硬化油および流動パラフィンの配合量を変化させたものである。この場合にあって、ある程度良好な結果を与えていることが理解される。

【0048】一方、酸化チタニウムと硬化油のみによりブレンドされたロットNo. 1～5の発泡性粒子では、ビーズならびに発泡粒子からの粉落ちが多く、また融着率も低いものであった。続いて各ロットのビーズから成形された成形品についての抗菌性評価を行ったが、ロットNo. 1および2は融着が悪いため、抗菌試験には供しなかった。

【0049】成型品表面での抗菌試験

ここで得られた成形品の抗菌性について、その評価を実施した。各ロットの成形品を50mm×50mm×5mmの大きさにした検体を2個ずつ作成し、以下の方法による抗菌試験に供した。なお、酸化チタニウムの成形品表面への付着の強度を観察するため、成形品について布拭きを実施し、その布拭きの前及び布拭き後の両検体について抗菌評価を行った。

【0050】（抗菌試験方法）

1. 試験菌

E. coli IFO 3972（大腸菌）を用いた。

2. 試験用培地

試験用培地として、以下の培地を用いた。

NA培地：普通寒天培地（栄研化学（株））

NB培地：肉エキスを0.2%添加した普通ブイヨン培地（栄研化学（株））1/500NB培地：NB培地を精製水で500倍に希釈し、pH7.0±0.2に調整したもの。

SCDLP培地：SCDLP培地（日本製薬（株））

SA培地：標準寒天培地（栄研化学（株））

【0051】3. 菌体の調整

試験菌をNA培地で $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 、16～24時間培養後、NA培地に再度接種し、 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 、16～20時間培養した。培養後の菌体を1/500NB培地に均一に分散させ、1ml当たりの菌数が約 10^5 となるように調整した。

【0052】4. 試験操作

検体をそのまま試料とした。試料をプラスチックシャー10
レに入れ、試料の試験面に菌液0.5mlを滴下した。
このシャーレをポリエチレンフィルムで覆ってふたを
し、ブラックライトを約4cm離れた位置から照射し *

*（試料表面での光強度：約 $800 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）、 25°C で保存した。また、プラスチックシャーレにそのまま菌液を滴下し、同様に試験し、対照とした。

【0053】5. 菌数の測定

保存4時間後に、SCDLP培地に10mlを用いた試料から生残菌を洗い出し、この洗い出し菌の生菌数を、SA培地を用いた寒天平板培養法（ 35°C 、2日間培養）により測定し、試料1個当たりに換算した。また、接種直後の測定は、対照試料で行った。

【0054】（結果）上記の抗菌試験結果を、表3に示した。

【0055】

【表3】

ロット	検体1個当たりの生菌数（同じものを2検体測定した平均）				
	菌液を 滴下直後	25℃で4時間経過した後（照射： $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）			
		布拭き前		布拭き後	
		800	0	800	0
No. 3	2.4×10^5	<10	1.2×10^5	1.1×10^4	1.4×10^5
No. 4	2.2×10^5	<10	1.1×10^5	1.8×10^3	1.2×10^5
No. 5	2.1×10^5	<10	1.2×10^5	2.5×10^3	1.3×10^5
No. 6	2.0×10^5	<10	1.1×10^5	<10	1.2×10^5
No. 7	2.8×10^5	<10	1.3×10^5	<10	1.3×10^5
No. 8	2.7×10^5	<10	1.4×10^5	<10	1.3×10^5
No. 9	2.8×10^5	<10	1.1×10^5	<10	1.1×10^5
No. 10	2.4×10^5	<10	1.2×10^5	<10	1.2×10^5
No. 11	2.6×10^5	3.8×10	1.3×10^5	5.9×10	1.3×10^5
No. 12	2.3×10^5	5.1×10^2	1.4×10^5	1.1×10^3	1.3×10^5
No. 13	2.2×10^5	<10	1.1×10^5	8.7×10^2	1.2×10^5

【0056】注1）<10：生菌の検出がない。

注2）菌液調整溶液：1/500NB培地。

注3）布拭き：乾いた綿布で成形品表面を軽く10回程度こする。

【0057】表3の結果をまとめると、下記のとおりであった。

1. 本発明の成形品であるNo. 6～No. 10は、布拭きの前後も変わらずに良好な抗菌作用を示しており、酸化チタニウムが成形品表面に強固に付着していることが理解される。

2. 本発明の成形品であるNo. 11～No. 13のものは、酸化チタニウム、流動パラフィン等の添加量を変化させたものであるが、この添加量を少なくしたもので

あっても、全く添加しないもの（No. 3～No. 5）に比較し、布拭き後の抗菌作用もある程度良好なものであることが理解される。

【0058】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、酸化チタニウムの光触媒作用による抗菌効果を有する発泡性樹脂粒子による成形品を得ることができ、さらにブロッキング防止及び融着性の向上を図ることが可能となる。特に、酸化チタニウムの樹脂粒子表面へのブレンドによる付着に際して、硬化油とともに脂肪酸エステル、フタル酸エステルまたは流動パラフィンを使用することにより、樹脂粒子表面に強固に酸化チタニウムを付着させることができ、成形品の抗菌効果は良好なものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C O 8 K 5/01

C O 8 K 5/01

5/10

5/10

9/06

9/06

C O 8 L 101/00

C O 8 L 101/00

// C O 8 L 23:00

25:04